

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02200680 A**

(43) Date of publication of application: **08.08.90**

(51) Int. Cl. **C07D307/33**
B01J 31/24
// C07B 61/00

(21) Application number: **01019751**

(22) Date of filing: **31.01.89**

(71) Applicant: **MITSUBISHI KASEI CORP**

(72) Inventor: **WADA HIROSUKE**
HARA YOSHINORI
YUZAWA YUJIROU

(54) **PRODUCTION OF GAMMA-BUTYROLACTONE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound under mild condition in high selectivity and efficiency by hydrogenating maleic acid and/or maleic anhydride in liquid phase using a ruthenium catalyst composed of a specific component.

CONSTITUTION: The objective compound is produced by hydrogenating maleic acid and/or maleic anhydride in liquid phase using a catalyst consisting of (a)

ruthenium, (b) an organic phosphine, (c) a conjugated base of an acid having a pKa value of <2 and (d) a chlorine containing compound selected from alkali metal chloride, alkaline-earth metal chloride, ammonium chloride, phosphonium chloride, primary-tertiary amine hydrochloride, quaternary ammonium hydrochloride, primary-tertiary phosphine hydrochloride and quaternary phosphonium hydrochloride. The reaction temperature is 50-250°C, especially 100-200°C.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-200680

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)8月8日
 C 07 D 307/33
 B 01 J 31/24
 // C 07 B 61/00 3 0 0 Z 8017-4G
 7822-4C C 07 D 307/32 F
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 γ -ブチロラク톤の製造法

⑯ 特 願 平1-19751

⑰ 出 願 平1(1989)1月31日

⑱ 発 明 者 和 田 啓 輔 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑲ 発 明 者 原 善 則 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ⑳ 発 明 者 湯 澤 羊 二 郎 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ㉑ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

明 細 書

(産業上の利用分野)

1 発明の名称

 γ -ブチロラク톤の製造法

本発明は γ -ブチロラク톤の製造法に関するものである。詳しくはマレイン酸及びノ又は無水マレイン酸から γ -ブチロラク톤を製造する方法の改良に関するものである。

2 特許請求の範囲

(従来技術)

(1) マレイン酸及びノ又は無水マレイン酸を触媒の存在下で水素化することにより γ -ブチロラク톤を製造する方法において、触媒として、次の(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)を使用し、液相で水素化反応を行なうことを特徴とする γ -ブチロラク톤の製造法。

従来、炭素数4のジカルボン酸類を水素化して γ -ブチロラク톤を製造する方法については多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。一方、均一系のルテニウム触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラク톤類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒

(イ) ルテニウム

(ロ) 有機ホスフィン

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基

(ニ) アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物、塩化アンモニウム、塩化ホスホニウム、第1~第3級アミン塩酸塩、第4級アンモニウム塩酸塩、第1~第3級ホスフィン塩酸塩及び第4級ホスホニウム塩酸塩からなる群から選ばれた塩素化合物

3 発明の詳細な説明

による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等を使用する従来の方法は、反応条件が数十気圧以上と苛酷であるうえ、触媒の選択性においても充分満足し得るものでなく、副生物の分離精製が困難であり、工業的に必ずしも有利な方法とは言い難い。一方、上記均一系のルテニウム触媒を使用する従来の方法は、マレイン酸や無水マレイン酸のような不飽和カルボン酸あるいはその酸無水物への適用の可能性については、聊かも記載されていない。

本発明は、上記の従来の問題点を解決し、マレイン酸及び／又は無水マレイン酸から、温和な条件下において高い選択率で効率よくγ-ブチロラクトンを製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭

意検討を重ねた結果、マレイン酸及び／又は無水マレイン酸を水素化してγ-ブチロラクトンを製造する際に、特定の4成分からなるルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化反応を行なうときは、反応活性及び選択性が著しく向上することを見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明の要旨は、マレイン酸及び／又は無水マレイン酸を触媒の存在下で水素化することによりγ-ブチロラクトンを製造する方法において、触媒として、次の(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)を使用し、液相で水素化反応を行なうことを特徴とするγ-ブチロラクトンの製造法に存する。

(イ) ルテニウム

(ロ) 有機ホスフィン

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基

(ニ) アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物、塩化アンモニウム、塩化ホスホニウム、第1～第3級アミン塩酸塩、第4級アンモニウム塩酸塩、第1～第3級ホスフィン塩酸塩及び第4級ホスホニウム塩酸塩からなる群から選ばれた含

- 3 -

塩素化合物

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるγ-ブチロラクトン製造用の原料は、マレイン酸又は無水マレイン酸あるいは両者の混合物である。

本発明においては、触媒として、以下に記載する(イ)、(ロ)、(ハ)及び(ニ)の成分を使用することが必須の要件である。

(イ) ルテニウム

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテ

ニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は通常、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001～100^{ミリ}モル程度、好ましくは0.001～10^{ミリ}モルである。

(ロ) 有機ホスフィン

有機ホスフィンとは、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキ

シルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1~1000モル程度、好ましくは1~100モルである。また、有機ホスフィン、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいブレンステッド酸(プロトン酸)又はその各種の塩等が用いられる。

具体的には例えば、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ燐酸、フルオロスルホ

ン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲンカルボン酸、メタンスルホン酸、ドデシルスルホン酸、オクタデシルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機スルホン酸、スルホン化スチレンージビニルベンゼン共重合体のような有機酸類等のブレンステッド酸、あるいはこれ等の酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、銀塩等が使用され、特に有機スルホン酸が好ましい。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。

これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

(ニ) アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物、塩化アンモニウム、塩化ホスホニウ

- 7 -

ム、第1~第3級アミン塩酸塩、第4級アンモニウム塩酸塩、第1~第3級ホスフィン塩酸塩及び第4級ホスホニウム塩酸塩からなる群から選ばれた含塩素化合物：

本発明においては、水素化反応の主触媒であるルテニウム触媒の付加的促進剤として、上記の含塩素化合物を使用することを必須の要件とするものであり、これによって比較的温和な条件下で水素化反応を進行させることができると共に、プロピオン酸等の副生物の生成を抑制することができ、目的物の選択性の著しい向上が図られる。

このような含塩素化合物の具体例としては、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ストロントウム、塩化バリウム、塩化アンモニウム、塩化ホスホニウム等の塩化物；アニリン塩酸塩、ジエチルアミン塩酸塩等のアミン塩酸塩；ジエチルホスフィン塩酸塩、トリフェニルホスフィン塩酸塩等のホスフィン塩酸塩；テトラエチルアンモニウム塩酸塩、

- 8 -

ビリジン塩酸塩等の第4級アンモニウム塩；テトラエチルホスホニウム塩酸塩、テトラフェニルホスホニウム塩酸塩等の第4級ホスホニウム塩酸塩等が挙げられる。これ等の含塩素化合物は、反応液中の塩素イオンの濃度として、200~2000 ppmの範囲で使用され、これより多量の塩化物を添加しても、目的物の選択性に大きな改良は認められない。

本発明の方法は液相において行なわれ、この際反応原料または反応生成物そのものを溶媒として実施することができるが、他の溶媒を使用することもできる。このような溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トルイル酸等のカルボン酸類

；酢酸メチル、酢酸 n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチル燐酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類；N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,N,N,N'-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類；γ-ブチロラクトン（目的物）、ε-カプロラクトン等のラクトン類；テトラグライム、18-クラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸

エステル類等である。

本発明の方法に従って、マレイン酸及び／又は無水マレイン酸の水素化反応を行なうには、反応容器に、原料物質、前記の触媒成分及び所望により溶媒を装入し、これに水素を導入する。水素は、窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応温度は通常50～250℃、好ましくは100～200℃である。工業的に実施する場合の反応系内の水素圧は通常0.1～100 kg/cm²、好ましくは1～30 kg/cm²である。反応は回分方式及び連続方式の何れでも実施することができ、回分方式の場合の所要反応時間は通常1～20時間である。

反応終了後、反応生成液から蒸留、抽出等の通常分離手段により、目的物であるγ-ブチロラクトンを得ることができる。蒸留残渣は触媒成分として反応系に循環される。

（実施例）

以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の

- 11 -

実施例に限定されるものではない。

実施例 1

200 mlの誘導攪拌機付SUS製オートクレーブに、ルテニウムアセチルアセトナート0.08 g(0.2ミリモル)、トリオクチルホスフィン0.74 g(2.0ミリモル)、p-トルエンスルホン酸0.33 g(1.76ミリモル)、塩化アンモニウム0.13 g(2.4ミリモル)及びテトラエチレングリコールジメチルエーテル40 mlを仕込み、水素圧20kg/cm²で200℃、2時間加熱処理した。その後、水素圧を30kg/cm²に上昇させ、テトラエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させた25重量%無水マレイン酸を、ポンプを用いて24 ml/hrの速度でオートクレーブ内に注入し、200℃で2時間反応させた。その間注入された無水マレイン酸の量は12.9 g(132.4ミリモル)であった。

反応終了後、反応液を取り出し分析したところ、無水マレイン酸の転化率は97.2%、γ-ブチロラクトンと無水コハク酸の合計選択率は97.1%、γ-ブチロラクトン単独の選択率は30.9%、γ-ブ

- 12 -

チロラクトンの収率は30.0%であった。また、プロピオン酸の選択率は0.7%であった。

比較例 1

実施例1において、塩化アンモニウムを添加せず、また無水マレイン酸の量を12.0 g(123.2ミリモル)とした以外は実施例1と同様の操作を行なった。

反応終了後、反応液を取り出し分析したところ、無水マレイン酸の転化率は98.6%、γ-ブチロラクトンと無水コハク酸の合計選択率は44.4%、γ-ブチロラクトン単独の選択率は5.4%、γ-ブチロラクトンの収率は5.2%であった。また50.8%の選択率でプロピオン酸が副生していた。

比較例 2

実施例1において、塩化アンモニウムを添加せず、かつルテニウムアセチルアセトナートの代りに塩化ルテニウム3水塩0.06 g(0.2ミリモル)を用い、無水マレイン酸の量を13.0 g(132.8ミリモル)とした以外は実施例1と同様の操作を行なった。

反応終了後、反応液を取り出し分析したところ、

- 13 -

- 14 -

無水マレイン酸の転化率は94.1%、 γ -ブチロラクトンと無水コハク酸の合計選択率は78.5%、 γ -ブチロラクトン単独の選択率は32.3%、 γ -ブチロラクトンの収率は30.4%であった。また15.4%の選択率でプロピオン酸が副生していた。

実施例2～実施例7

実施例1の方法において、塩化アンモニウム0.13gの代りに、表1に示す塩化物を使用し、その他は実施例1と同様の操作を行なった。

反応終了後、反応液を取り出し分析した。無水マレイン酸の転化率、 γ -ブチロラクトンと無水コハク酸の合計選択率、 γ -ブチロラクトン単独の選択率、 γ -ブチロラクトンの収率並びにプロピオン酸の選択率を表1に示す。

表 1

実施例	含塩炭素化合物 種 類	添加量 (mmol)	CML 供給量 (g)	CML 転換率 (%)	GBL + CSC 合 計選択率 (%)	GBL 選択率 (%)	GBL 収率(%)	PRA選 択率(%)
実施例2	塩化リチウム	1.0	12.7	98.4	75.3	26.7	25.7	8.8
実施例3	テトラフェニルホ スホニウム塩酸塩	0.6	12.8	95.9	82.8	29.6	28.4	8.8
実施例4	ジエチルアルミニ ウム塩酸塩	0.6	13.0	98.2	88.6	32.7	31.5	6.3
実施例5	アニリン塩酸塩	0.6	13.1	96.0	83.4	34.5	33.1	9.7
実施例6	ピリジン塩酸塩	0.6	13.1	96.0	85.5	36.0	34.6	11.8
実施例7	塩化アンモニウム	0.6	13.1	97.5	89.6	38.9	37.9	7.6

(注) CML: 無水マレイン酸、GBL: γ -ブチロラクトン、CSC: 無水コハク酸
PRA: プロピオン酸

- 15 -

(発明の効果)

表1に示すように、本発明方法によれば、マレイン酸及び/又は無水マレイン酸を液相で水素化して γ -ブチロラクトンを製造する際に、特定の成分からなるルテニウム系触媒を使用することによって、穏和な条件下、高い選択率で効率よく γ -ブチロラクトンを製造することができ、その実用上の価値は大きい。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林



- 17 -